ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS
Année 1887-1888. N° 9

RECHERCHES
SUR
LA CONSTITUTION CHIMIQUE
DE LA
SPONGINE

THÈSE

POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE PHARMACIEN DE 1re CLASSE

Présentée et soutenue le samedi 28 *juillet* 1888

PAR

PIERRE N. ZALOCOSTAS
Athènes (Grèce).



JURY { MM. A. RICHE, *Président*
PRUNIER, *Professeur.*
CHASTAING, *Agrégé.*

PARIS
IMPRIMERIE DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE
A. DAVY, SUCCESSEUR DE A. PARENT
52, RUE MADAME ET RUE CORNEILLE, 3

1888

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

Année 1887-1888. **N° 9.**

RECHERCHES
SUR
LA CONSTITUTION CHIMIQUE
DE LA
SPONGINE

THÈSE

POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE PHARMACIEN DE 1re CLASSE

Présentée et soutenue le samedi 28 *juillet* 1888

PAR

PIERRE N. ZALOCOSTAS

Athènes (Grèce).

JURY
MM. A. RICHE, *Président*
PRUNIER, *Professeur.*
CHASTAING, *Agrégé.*

PARIS

IMPRIMERIE DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

A. DAVY, SUCCESSEUR DE A. PARENT

52, RUE MADAME ET RUE CORNEILLE, 3

1888

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE
DE PARIS

ADMINISTRATION

MM. G. PLANCHON, Directeur, ✻, ✪ I.
A. MILNE-EDWARDS, Assesseur, Membre de l'Institut, O ✻, ✪ I.
E. MADOULÉ, Secrétaire, ✪ I.

PROFESSEURS...

MM. A. MILNE-EDWARDS, O ✻, ✪ I.	Zoologie.
PLANCHON, ✻, ✪ I...........	Matière médicale.
RICHE, ✻, ✪ I........... ...	Chimie minérale.
JUNGFLEISCH, ✻, ✪ I........	Chimie organique.
LE ROUX, ✻, ✪ I............	Physique.
BOURGOIN, ✻, ✪ I...........	Pharmacie galénique.
MARCHAND, ✪ I.............	Cryptogamie.
BOUCHARDAT, ✪ A...	Hydrologie et minéralogie.
PRUNIER, ✪ A...............	Pharmacie chimique.
MOISSAN, ✻, ✪ A..	Toxicologie.
GUIGNARD, ✪ A..............	Botanique.
VILLIERS-MORIAMÉ, *agrégé*....	Chimie analytique, (*Cours complémentaire*.

Directeur honoraire: M. CHATIN, Membre de l'Institut, O ✻, ✪ I.
Professeurs honoraires: MM. BERTHELOT, Membre de l'Institut, G. O. ✻, ✪ I.
— CHATIN, Membre de l'Institut, O ✻, ✪ I.

AGRÉGÉS EN EXERCICE

MM. BEAUREGARD, ✪ I.
CHASTAING, ✪ A.
MM. QUESNEVILLE, ✪ A.
VILLIERS-MORIAMÉ.

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. LEIDIÉ: 1re année ✪ A.... Chimie.
LEXTRAIT, ✪ A. : 2e année Chimie.
HÉRAIL: 3e année........ Micrographie.

Bibliothécaire: M. DORVEAUX

RECHERCHES

SUR LA

CONSTITUTION CHIMIQUE

DE LA

SPONGINE



I

HISTOIRE NATURELLE

Dès avant Aristote, l'éponge avait préoccupé l'attention des observateurs, et l'illustre philosophe, tout en ne donnant pas son opinion, cite, dans son *Histoire des animaux*, les idées de son temps sur les éponges. « Il semble que l'éponge a une sorte de sensibilité et, ce qui le prouverait, c'est qu'elle est plus difficile à détacher, à ce qu'on prétend, quand on ne sait pas dissimuler le mouvement par lequel on la saisit » ; et, plus loin : « On prétend que l'éponge a la faculté de sentir et l'on cite en preuve que quand elle sent qu'on va l'arracher de sa place elle se contracte. Elle en fait encore autant quand le vent est violent

et que les vagues clapotent, afin de n'être point emportée. Il y a d'ailleurs bien des gens qui contestent le fait, par exemple ceux de Torone. L'éponge nourrit en elle-même des animaux, qui sont des vers, ou d'autres du même genre, que dévorent, quand l'éponge a été ouverte, les petits poissons des rochers, ainsi qu'ils dévorent ce qui reste de ses racines. Quand on arrache l'éponge elle peut renaître de ce qui en reste, et elle redevient complète. Les plus grosses éponges sont les moins serrées; et elles se trouvent d'ordinaire sur les côtes de Lycie. Les plus douces sont les plus serrées; car les éponges d'Achille sont plus compactes. » Et. plus loin : « On peut ajouter que d'une manière générale la classe tout entière des testacés ressemble beaucoup à des plantes, si on la compare aux animaux qui se meuvent et qui marchent. Et quant à la sensibilité il n'y aucune apparence chez quelques-uns de ces êtres. Chez d'autres elle y est à peine tracée.

Les uns ont un corps dont la nature est charnue, comme ceux qu'on appelle thétyes et acalèphes ou orties de mer. L'éponge produit absolument l'effet d'une plante. Mais toujours c'est par une différence très légère que les uns, comparés aux autres semblent avoir de plus en plus la vie et le mouvement. »

Pline, Dioscoride et leurs commentateurs les ont divisées en éponges mâles et éponges femelles.

Érasme, critiquant Plutarque, qui a copié Aristote, dit « qu'il faut passer l'éponge sur une partie de l'histoire des Éponges de ces auteurs. »

D'autres, comme Wormius et Mercati, tout en les pla–

çant parmi les zoophytes, ne se sont pas prononcés sur leur nature.

En 1712, Jean Cyprien nous donne la liste des auteurs qui classent les éponges parmi les végétaux, tels que Bauhin, Tournefort, Morison, Bœrhaave, S. Vaillant, Marsigli, Séba, etc.

Linné, dans les premières éditions de ses ouvrages, les classe parmi les plantes.

En 1635, Nieremberg regardait les éponges comme des productions animales, et malgré l'opinion contraire des autres savants. Un siècle plus tard Linné, Guettard Donati et tous les autres zoologistes adoptèrent l'idée de Nieremberg. Mais malgré cela, jusqu'au commencement du XIXe siècle, des savants tels que Targioni-Tozetti et Spalanzani regardaient les éponges comme appartenant au règne végétal.

De Lamarck, dans son *Histoire naturelle des animaux sans vertèbres* (1816, page 347), trouve les rapports naturels très grands entre les polypes des Alcyons et les éponges conservées dans les cabinets d'histoire naturelle. J. V. F. Lamouroux, dans son *Histoire des polypiers coralligènes* (1816), soumet l'hypothèse que la substance de l'éponge est une masse animée, que l'on peut diviser sans détruire le principe vital, dans laquelle il n'y a point d'organisation sensible, point de mouvement bien apparent, point de bouche, point d'organes, rien en un mot de ce que l'on observe dans les autres animaux.

Parmi les zoologistes, Cuvier avait émis l'idée de l'affinité étroite des Spongiaires et des Polypes. Cette idée de Cuvier fut adoptée par R. Leuckart qui les classa parmi

les Cœlentérés, quoique sur bien des points diffèrent des vrais Cœlentérés.

Les travaux de Grant et d'autres zoologistes modernes ne laissent aucun doute sur l'animalité de l'éponge.

D'après P. Gervais, la grosseur des éponges, l'homogénéité de leur structure; la simplicité de leurs actes, tout porte à penser qu'elles sont plutôt des agrégations d'individus isolés.

Mais les observations récentes de MM. Audouin et Milne Edwards, d'après les recherches faites en 1826, 1828 et 1829 aux îles Chaussey, ont complètement renversé l'opinion de De Lamarck qui rangeait les éponges non seulement dans le règne animal, mais qui n'hésitait pas à admettre que les éponges étaient constituées par des véritables polypes. Ces deux savants sont arrivés à ce résultat que les spongiaires appartiennent évidemment au règne animal, mais ils forment un groupe particulier. Et voici comment M. Milne Edwards définit les éponges dans sa zoologie :

« Les éponges et les autres corps d'une structure analogue n'offrent les caractères les plus saillants de l'animalité que pendant les premiers temps de la vie et ressemblent plus tard à des végétaux informes plutôt qu'à des animaux ordinaires. Lors de la naissance, ces singuliers êtres ressemblent assez à certains infusoires. Leur corps est ovalaire et garni partout de cils vibratiles à l'aide desquels ils nagent dans l'eau; sous ce rapport, ils ressemblent aussi aux larves de divers polypes au moment où elles sortent de l'œuf; mais bientôt les jeunes spongiaires se fixent contre quelque corps étranger, devien-

nent complètément immobiles ne donnent plus aucun signe de sensibilité, ni de contractilité, et, en grandissant, se déforment complètement.

La substance gélatineuse de leur corps se crible de trous et de canaux traversés sans cesse par l'eau et il se développe dans leur intérieur une multitude de filaments cornés et de spicules, tantôt calcaires, tantôt siliceuses, qui, disposés en faisceaux entrecroisés, constituent une espèce de charpente solide. Enfin, à certaines époques de l'année, on voit se développer, dans la substance de ces masses informes, des corpuscules ovoïdes ou sphériques qui tombent dans les canaux dont il vient d'être question, et qui, entraînés au dehors par le courant dont l'éponge est sans cesse traversée, constituent les espèces de larves ou corps reproducteurs doués de la faculté locomotrice mentionnée plus haut. »

Nous ne voulons pas insister davantage sur l'histoire naturelle des spongiaires et sur les différentes classifications faites par De Lamarck, qui les divise en 7 sections d'après leurs formes, ou la classification de Guettard et les autres zoologistes, classifications tout à fait provisoires. Nous voulions seulement, en citant les différentes opinions de ces savants, insister surtout sur l'animalité des éponges et par conséquent sur la nature animale de leur substance. Et comme nous l'avons déjà vu plus haut cette question soulevée avant même Aristote a été l'objet de grandes discussions jusqu'à ces derniers temps ; et ce qui a contribué à leur faire reconnaître une nature animale, c'est leur composition chimique, composition, comme nous le verrons dans nos résultats du dédoublement, iden-

tique aux autres matières protéiques fournies par l'organisme animal.

Dans le chapitre suivant nous donnons quelques réactions communes aux autres matières protéiques et nous mentionnons les travaux qui ont été faits sur la spongine au point de vue chimique et après nous allons commencer l'exposé des résultats obtenus par le dédoublement de la spongine.

CHIMIE

Les premiers travaux importants sur les éponges au point de vue chimique datent depuis les recherches de Posselt et de Crookewit en 1843. Mais avant ces chimistes des recherches ont été faites présentant un certain intérêt pour être citées. Ainsi, dans le Dictionnaire de Chimie de Louis Cadet, en 1803, nous trouvons que « l'éponge distillée fournit une huile épaisse et fétide, et du carbonate d'ammoniaque ; son charbon contient du muriate de soude et du phosphate de chaux. Ces différents produits prouvent que l'éponge appartient au règne animal. Les alcalis concentrés la dissolvent, mais assez difficilement ; les acides agissent sur elle à peu près comme sur les matières animales. » Quelques années plus tard, Hatchett fit des recherches chimiques sur plusieurs espèces d'éponges, mais il les trouva toutes semblables par leurs principes constituants. Il trouva qu'elles sont composées de gélatine qu'elles cèdent peu à peu à l'eau, et d'une substance mince, membraneuse, cassante, qui a les propriétés de l'albumine coagulée. De là, les effets qu'y produisent les acides et les alcalis.

Hermstadt, en 1829, signala l'existence du brome dans les éponges.

Mulder, ainsi que nous le verrons plus loin, considérait la matière des éponges, comme une combinaison de

fibroïne avec du soufre, du phosphore et de l'iode. Nous verrons que cette hypothèse de Mulder a été soutenue par des analyses par Posselt et Croochewit et combattue un peu plus tard par Staedeler et Schossberger.

Sommer, pharmacien à Aix-la-Chapelle, a trouvé, d'après une série d'analyses qu'il a faites, de l'iode, et il conclut que dans les éponges non brûlées, l'iode se trouve probablement en partie à l'état d'HI, lequel se dissout dans l'eau bouillante, et l'autre est combinée intimement à la substance organique des éponges. Cette partie de l'iode combinée à la substance des éponges ne peut être mise en liberté qu'en décomposant les éponges.

Ragazzini, Herberger et Preuss ont fait analyser les cendres obtenues en brûlant la matière organique des éponges. Les différences qui existent entre les chiffres donnés par ces trois chimistes sont très grandes. En tous cas nous donnons ci-dessous le tableau comparatif de ces analyses, ainsi que les analyses plus récentes de Heyl. Les chiffres sont donnés pour 100 parties de cendres.

	Herberger	Ragazzini
Chlorure de potassium...	0,73	
Bromure — } Iodure — }	0,70	2,56
Iodure de sodium........	1,16	»
Sulfate de chaux.........	6,64	»
Carbonate —	26,66	31,87
— de magnésie..	3,86	»
Phosphate de chaux.....	3,80	7,72
Oxyde de fer............	8,57	8,55
— de cuivre.........	traces	1,05
Silice..................	9,49	26,02
Charbon................	38,24	19,17

Les résultats des analyses faites par Reuss sont encore plus différents :

Charbon................	32,07
Chlorure de sodium......	11,02
Sulfate de chaux.........	1,06
Iodure de sodium........	2,1
Bromure de magnésium...	0,7
Carbonate de chaux.......	10,3
Magnésie.................	0,4
Oxyde de fer..............	2,8
Phosphate de chaux.......	3,5
Pertes pend. la torrefaction	34,3

Heyl critique les analyses précédentes à cause des grandes différences qu'elles présentent. Il fait observer en même temps que ces chimistes signalent la présence d'oxyde de cuivre et de brome dans les éponges, tandis que lui il n'a pas trouvé ces deux corps. Voici l'analyse complète pour cent parties :

Charbon.............	10,47
Cyanogène...........	3,27
Iodure de Magnésium	0,24
Chlorure de potassium	0,16
— de sodium..	6,15
Sulfure de calcium....	0,47
Sulfate de chaux.....	8,88
Carbonate —	27,37
Phosphate —	1,88
Oxyde de fer.........	6,85
Silice argileuse.......	29,18
Sable	4,01
	99,62

Posselt a fait des analyses élémentaires de la spongine.

Pour cela il a traité les éponges par l'éther, après par l'alcool et enfin par l'acide chlorhydrique étendu et par l'eau.

Après ces lavages, les éponges furent coupées en petits morceaux et desséchées à 100°. La détermination des cendres lui donna 3.59 pour 100. Toutes les analyses ont été faites avec du chromate de plomb ; la détermination de l'azote a été faite d'après la méthode de Will et Warrentrapp, ce qui lui donna pour 100 :

	I	II	III
Carbone......	49,11	48,75	48,74
Hydrogène ...	6,25	6,35	6,27
Azote.........	15,90	16,40	16,40
Oxygène, etc..	28,74	28,50	28,59

Pour étudier la façon dont se comportent les éponges avec les alcalis caustiques, il a traité une portion avec de la baryte caustique à l'ébullition jusqu'à dissolution complète. Après précipitation de la baryte par l'acide carbonique et l'acide sulfurique il évapora à sec. Le produit de l'évaporation est traité par l'alcool. Par ce traitement le produit se partage en deux parties, l'une soluble dans l'alcool, l'autre insoluble. L'analyse élémentaire donne les résultats suivants que nous donnons ci-dessous avec l'analyse de la matière première.

Eponges	Produit soluble dans l'alcool	Produit insoluble
C = 48,75	46,48	46,66
H = 6,35	6,40	6,34
Az = 16,4	14,81	5,81
O = 28,50	32,31	41,19

Nous pouvons faire quelques observations sur les résul-

tats obtenus. D'abord Posselt a traité les éponges en vase ouvert et par conséquent il n'a pas pu doser l'ammoniaque dégagée, même en petite quantité puisqu'il n'a pas dépassé les 100 degrés. Aussi ni l'acide carbonique ni l'acide oxalique et acétique n'ont été signalés. Posselt s'est contenté seulement de voir comment les alcalis caustiques se comportent avec les éponges ; il analysa les produits obtenus sans donner aucune équation. Du reste il ne signale aucun corps défini et cristallisable. Croockewit, comparant les analyses faites par Mulder sur la fibroïne avec les analyses des éponges, émet l'opinion sur l'identité de ces deux substances. Du reste il s'est contenté de faire l'analyse élémentaire des éponges avec la détermination de l'iode, du soufre et du phosphore contenus dans celles-ci.

Nous donnons ci-dessous les chiffres de ces analyses :

Carbone...	47,1600
Hydrogène.	6,3100
Azote......	16,1500
Oxygène...	26,9025
Jade.......	1,0795
Soufre.....	0,4980
Phosphore..	1,9000
	100,000

Nous ne donnons pas ici les procédés qu'il a suivis pour le dosage du soufre, de l'iode et du phosphore. Ces procédés sont connus et il serait trop long de les exposer. A part ces analyses nous ne trouvons rien de nouveau dans le travail de M. Croockewit qui puisse nous intéresser.

Schlossberger a traité les éponges par l'oxyde de cuivre ammoniacal et par l'oxyde de nickel ammoniacal. Ces

deux réactifs, qui dissolvent la fibroïne de la soie, n'exercent aucune action sur les éponges, même lorsqu'elles ont été débarrassées par l'acide chlorhydrique d'une partie des matières minérales qu'elles renferment. Il en conclut par là que ces deux substances ne sont pas identiques. Aussi il fait remarquer que l'éponge contient de l'iode, du soufre et du phosphore, éléments qui manquent dans la fibroïne.

Staedeler soumit les éponges, purifiées par des traitements successifs à l'acide chlorhydrique et la soude caustique, à l'action de l'acide sulfurique étendu.

Après 10 heures d'ébullition, il a saturé par un lait de chaux. Le dégagement d'ammoniaque était insignifiant. Après filtration et neutralisation par l'acide sulfurique il a évaporé. Il a obtenu de la leucine sans traces de tyrosine et un peu de glycocolle. Le même chimiste a traité par le même procédé la fibroïne qui lui a donné de la leucine et de la tyrosine et il a conclu que la substance fibreuse de l'éponge est essentiellement différente de la fibroïne et se rapproche plutôt des substances gélatineuses.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DES ÉPONGES

Les éponges fournissent à la distillation du carbonate d'ammoniaque. L'acide nitrique les dissout. L'acide acétique ne les altère pas. Elles se dissolvent au bout de quelque temps dans l'acide chlorhydrique, surtout à chaud. L'acide sulfurique les dissout avec une coloration brune et à la température ordinaire. La potasse et la baryte caustiques les dissolvent avec une coloration rouge, qui passe au bout de quelque temps au jaune. L'ammoniaque caustique n'exerce aucune action sur les éponges. Les dissolutions des éponges dans les acides et les alcalins caustiques précipitent par l'infusion de noix de galle. Telles sont les principales réactions des éponges, et les travaux les plus intéressants qui ont été faits. Nous n'insisterons pas davantage sur ce point.

Dans le chapitre suivant, après un aperçu très court sur les matières albuminoïdes, nous commençons l'étude de la constitution de la spongine d'après la méthode du dédoublement par l'hydrate de baryte.

MATIÈRES ALBUMINOIDES.

Avant de commencer l'étude de la Spongine au point de vue de sa constitution, je dois dire quelques mots sur les matières albuminoïdes et sur la méthode de dédoublement par l'hydrate de baryte et rendre un juste hommage aux recherches de mon savant maître M. Schützenberger et lui témoigner ainsi publiquement ma reconnaissance ; car c'est grâce à ses conseils si précieux et à ses précédentes recherches sur les matières protéiques que j'ai pu arriver à des résultats sur la constitution d'une substance aussi complexe que la spongine. Sans contester la valeur des résultats obtenus par l'action des agents oxydants (tels que l'acide azotique, l'acide chromique, l'acide sulfurique et le bichromate de potasse ou le bioxyde de manganèse, le permanganate de potasse, etc.) et l'utilité des renseignements fournis par ces diverses méthodes, on ne peut que reconnaître la supériorité de la méthode du dédoublement effectué par M. Schützenberger par l'hydrate de baryte. Du reste, je suis heureux de pouvoir confirmer cette supériorité par les résultats que j'ai obtenus, en signalant, parmi les produits du dédoublement de la spongine, la tyrosine, l'alanine, la butalanine et la leucéine qui ne sont pas mentionnées dans les travaux de nos devanciers, travaux effectués en utilisant l'action de l'acide sulfurique et des agents oxydants. Et nous pouvons répéter ce que

des savants aussi compétents que MM. Berthelot et Jungfleisch écrivent dans leur traité de chimie organique. « Mais ce sont surtout les recherches récentes et les expériences de dédoublements effectués par M. Schützenberger qui ont fixé nos idées sur la constitution des principes albuminoïdes » et aussi ce qu'un autre savant aussi illustre que regretté écrivait dans son dictionnaire de chimie : « C'est à M. Schützenberger que l'on doit un des progrès les plus considérables que l'histoire des matières albuminoïdes ait jamais faits et les premières notions précises sur leur constitution. »

Confiant dans cette méthode, j'ai entrepris l'étude de la constitution de la spongine et j'ai l'honneur de présenter au public savant les résultats obtenus. Ce travail auquel j'ai consacré plus d'une année a été rendu plus particulièrement pénible par la difficulté d'amener à cristallisation les produits variés du dédoublement et de compléter leur séparation par l'usage des dissolvants, tels que l'eau, l'alcool, l'éther ou le mélange d'alcool et d'éther, ainsi que par le nombre considérable d'analyses élémentaires qu'il nécessite.

Mulder, le premier, en 1841, a donné le nom des matières protéiques aux matières albuminoïdes ; ce chimiste pensait que tous les principes albuminoïdes contiennent un radical commun, la protéine, qui en s'unissant à diverses quantités de soufre, d'oxygène, de phosphore et des sels produirait les matières albuminoïdes. C'est ainsi que Mulder considérait la matière des éponges comme une combinaison de fibroïne avec du soufre, du phosphore et de l'iode. Mais ces éléments (le soufre excepté) ne faisaient

point partie intégrante de la matière organique. C'étaient là tout autant d'hypothèses que l'analyse élémentaire ne contrôlait que très imparfaitement.

Les matières albuminoïdes ou protéiques peuvent se diviser en trois catégories.

I. Matières solubles dans l'eau pure sans le concours d'une base, d'un sel ou d'un acide (albumine du blanc d'œuf, du sérum du sang, albumine végétale). Elles se transforment par la chaleur en substances insolubles en se coagulant.

II. Matières insolubles dans l'eau pure, mais solubles en faveur de sels neutres, des alcalis ou des acides (caséine, fibrine, globuline, etc.

III. Substances insolubles dans l'eau et ne pouvant être dissoutes qu'avec transformation.

Les matières albuminoïdes se rencontrent dans l'économie animale, où elles constituent presque tout l'organisme ; on les rencontre dans les végétaux, mais en moindre quantité. Elles représentent les éléments nutritifs et de là le nom des substances protéiques. Elles sont solides, amorphes, en masses cornées et élastiques ; insolubles dans l'alcool, l'éther et les huiles essentielles. Sans odeur ni saveur.

Propriétés chimiques. La chaleur sèche les décompose. Ils se boursouflent avec dégagement d'une odeur désagréable de corne brûlée. Ces corps sont solubles plus ou moins facilement dans les alcalis en dégageant à chaud de l'ammoniaque. Les principaux produits de leurs distillation sont : l'eau, l'acide carbonique, l'hydrogène sul-

furé, l'ammoniaque, diverses ammoniaques composées (aniline, picoline, pyridine, lutidine, pyrrol, méthylamine, etc.), des carbures d'hydrogène, des produits oxygénés mal connus, Il reste un charbon volumineux et riche en azote. Par l'ébullition avec les alcalis, une partie du soufre se sépare sous forme de sulfure et d'hyposulfite.

La molécule organique précipitée de cette liqueur par les acides, en flocons blancs, retient encore du soufre reconnaissable par voie sèche (protéine de Mulder).

A chaud les alcalis caustiques concentrés dégagent de l'ammoniaque ; mais il se forme, en même temps, de l'acide carbonique, de l'acide formique, de la leucine de la tyrosine du glycocolle, etc. Avec les hydrates de potasse ou de soude fondu, on obtient en outre, du cyanure de potassium. Avec l'acide sulfurique plus étendu (1 d'acide pour 2 d'eau) et à l'ébullition on obtient de la leucine et de la tyrosine.

L'acide chlorhydrique fumant les dissout à chaud, avec coloration bleu violacée.

Avec le réactif de Millon et les matières albuminoïdes il se développe en chauffant une coloration rouge foncé.

Avec le sulfate de cuivre et la potasse coloration bleue violacée.

Sous l'influence des agents oxydants les albuminoïdes donnent des corps de la série grasse jusqu'aux acides formique, caproïque et caprylique.

Sous l'influence des digestifs tels que la pepsine et la pancréatine les albuminoïdes se transforment en corps solubles.

MÉTHODE EXPÉRIMENTALE.

Pour la méthode expérimentale je me suis servi des mêmes appareils que ceux dont à fait usage M. Schützenberger tels qu'il les a décrits dans son mémoire sur les matières albuminoïdes (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e séries t. XVI; 1879).

Pour cela j'ai chauffé les éponges avec une solution d'hydrate de baryte dans un vase clos.

L'appareil se compose d'un cylindre creux foré dans un bloc d'acier fondu, à parois polies et très résistant à des pressions bien supérieures à celles auxquelles il est soumis. Ce cylindre est fermé par un bouchon en acier fortement appliqué au moyen d'un étrier en fer forgé et d'une vis de pression. Le joint est rendu hermétique au moyen d'une rondelle de plomb placée entre le cylindre et le bouchon. Le métal comprimé pénètre dans une série de fines gouttières circulaires et concentriques creusées dans la section annulaire supérieure de la paroi du cylindre. On évite ainsi les moindres fuites, ce qui est indispensable pour le dosage de l'ammoniaque, et le niveau du liquide ne varie pas, même après huit jours d'expérience à 200 degrés.

Pour le dosage quantitatif des produits du dédoublement, je me suis servi d'un cylindre en argent pur qui entrait exactement dans le cylindre en acier.

Les éponges étaient découpées en petits morceaux, lavées à l'acide chlorhydrique au dixième et dégraissées, dans l'appareil à déplacement de Payen, à la benzine ou l'alcool et l'éther, et séchées à l'étuve entre 130 et 140 degrés. Après quelques pesées pour vérifier si elles ne perdent pas de poids on les introduit dans le cylindre en argent. D'un autre côté on dissout dans l'eau distillée une quantité d'hydrate de baryte égale à trois fois le poids de la matière ; le liquide est filtré pour enlever le carbonate de baryte que peuvent contenir les cristaux ; on achève de remplir le cylindre avec de l'eau dont la dose totale doit être à peu près 4 ou 5 fois le poids de la substance. On ferme immédiatement le cylindre, au moyen du bouchon en acier et de l'étrier, pour éviter la perte d'ammoniaque qui pourrait se dégager.

Pour les dosages que j'ai faits, j'ai chauffé à la même température et pendant le même laps de temps dans un bain d'huile marquant de 215 à 220°. Cette température est suffisante pour la complète décomposition de la matière. La température se maintenait constante au moyen d'un régulateur.

L'expérience dure quarante-huit heures. Après refroidissement du cylindre, celui-ci est ouvert. J'ai constaté l'absence presque complète de pression, mais le cylindre en argent noircit un peu par suite de la formation des petites quantités d'hydrogène sulfuré. Le contenu du cylindre en argent est versé dans une fiole à fond plat, ayant une capacité double du volume du liquide qu'elle reçoit. Le liquide répand une odeur ammoniacale. On lave le cylindre à l'eau froide pour enlever les sels insolubles formés

dans le cylindre et en grattant légèrement avec une brosse en fil de fer. La fiole communique avec un réfrigérant de Liebig et celui-ci avec deux flacons à large ouverture et d'une capacité de 500 cc. Le premier de ces flacons est vide et reçoit les produits de la distillation ; le second contient un volume déterminé d'acide sulfurique normal. On chauffe la fiole au bain de sable jusqu'à expulsion complète de l'ammoniaque. Pour être sûr que toute l'ammoniaque est expulsée il est prudent de distiller à peu près la moitié du liquide contenu dans la fiole. Après distillation le contenu du second flacon est versé dans le premier. Le tout est étendu d'eau distillée pour former un litre et la quantité d'acide sulfurique non neutralisé par l'ammoniaque est titrée par une liqueur de soude normale.

Le liquide contenant les sels barytiques est versé sur un filtre taré et la partie insoluble restée sur le filtre est lavée à l'eau bouillante séchée et pesée.

La baryte restée en solution dans le liquide filtré est précipitée exactement par l'acide sulfurique. Quand la précipitation se fait par l'acide carbonique il y a une certaine quantité de baryte non éliminable par l'acide carbonique à cause des acides forts contenus dans le liquide. Le précipité de sulfate de baryte est lavé à l'eau bouillante pour enlever toute la matière organique.

Pour éviter la coloration du résidu, le liquide filtré est évaporé dans le vide. Pour cela on choisit un ballon de 1 et demi à deux litres à parois très épaisses pour résister à la pression atmosphérique.

Ce ballon est fermé par un bouchon en caoutchouc à

deux trous. Dans l'un de ces trous entre le tube d'un réfrigérant Liebig descendant, dans l'autre un tube qui entre jusqu'au milieu du ballon. Ce tube est relié par un tube en caoutchouc portant une pince à un autre tube beaucoup plus long qui sert à alimenter le ballon du liquide à évaporer dans le vide. Une fois le vide fait on ferme le robinet de la trompe d'Alvergniat, afin d'éviter les pertes en acide acétique contenu dans le liquide qui distille et puis en ouvrant légèrement la pince on alimente goutte à goutte. Le ballon est chauffé au bain-marie.

L'extrémité du réfrigérant est reliée par un tube en caoutchouc à vide avec un autre tube en verre qui s'engage dans un bouchon en caoutchouc. Ce bouchon est adapté à un flacon à large ouverture, à parois résistantes et sert de réservoir au liquide distillé. Il est plongé dans l'eau ou on roule autour de lui une spirale de tube en plomb à l'intérieur duquel circule continuellement de l'eau froide. Le bouchon en caoutchouc dans lequel s'engage le tube relié au tube du réfrigérant porte un autre trou par lequel sort un autre tube en verre qui est relié par un tube en caoutchouc à vide avec la trompe à eau d'Alvergniat faisant le vide à moins de 1 centimètre près.

On établit le vide de temps en temps et on évapore jusqu'à siccité. Le liquide distillé sert au dosage de l'acide acétique.

Le résidu solide contenu dans le ballon est desséché complètement et pour cela est maintenu dans le vide et chauffé à 100° degrés jusqu'à ce qu'il ne passe plus la moindre trace d'eau. Afin de faciliter la dessiccation complète on remplace d'une part le flacon dans lequel se con-

densait le liquide produit de la distillation par un autre flacon, à large ouverture aussi, et contenant une petite quantité d'acide sulfurique très concentré; d'autre part le tube en forme de siphon qui servait à alimenter le ballon est remplacé par un autre tube effilé et par lequel, en faisant fonctionner continuellement la trompe, on aspire de l'air sec.

Le produit ainsi obtenu par évaporation du liquide est de couleur rose, friable et se détache facilement du ballon si la dessiccation est complète. Il est hygroscopique. Ce produit auquel M. Schützenberger donne le nom de résidu fixe contient tous les principes fixes formés aux dépens de la matière organique.

En résumé on obtient:

1° Solution sulfurique d'ammoniaque.

2° Sels barytiques insolubles.

3° Le produit de la distillation dans le vide tenant en dissolution d'acide acétique.

4° Résidu fixe produit par la distillation dans le vide du liquide, après séparation des sels barytiques et de l'hydrate de baryte en la précipitant par l'acide sulfurique.

Nous avons dit plus haut comment on dose l'ammoniaque.

Pour l'acide carbonique, on l'a dosé par le procédé ordinaire, c'est-à-dire en décomposant un poids connu du dépôt par l'acide chlorhydrique dans l'appareil usité, et en pesant la perte due au dégagement d'acide carbonique; on peut aussi, après dissolution, ébullition et filtration du liquide, précipiter par l'ammoniaque pure en excès pour séparer l'oxalate de baryte, et ensuite par le carbonate

d'ammoniaque. Les résultats fournis par la seconde méthode doivent concorder avec ceux de la première,

Pour déterminer l'oxalate de baryte, il ne suffit pas de peser le précipité fourni par l'ammoniaque puisqu'il renferme des impuretés. Ce précipité est bouilli avec une solution de carbonate de soude ; on filtre et, après avoir décomposé le carbonate de soude par un léger excès d'acide acétique et bouilli la liqueur pour expulser l'acide carbonique, on précipite par le chlorure de calcium. Le poids de l'oxalate de chaux trouvé est converti par le calcul en oxalate de baryte.

Application de la méthode générale a l'étude de la spongine.

Comme j'ai dit plus haut, les éponges étaient découpées en petits morceaux, lavées à l'acide chlorhydrique au dixième et dégraissées à l'éther et l'alcool ou la benzine dans l'appareil de Payen. Quatre dosages m'ont donné des résultats concordants.

Expérience 1re. — Spongine dégraissée à la benzine et lavée à l'acide chlorhydrique et l'eau distillée 100 grammes, Baryte cristallisée exempte de carbonate, 300 grammes ; eau 500 gr. — 210 degrés pendant 48 heures.

Azote ammoniacal...	5,06
Carbonate de baryte	17,57
Oxalate de baryte...	13,66
Acide acétique......	3,22
Résidu fixe..........	95,7

Expérience II. – Spongine dégraissée à la benzine et lavée à l'acide chlorhydrique et l'eau distillée. Séchée à 130 degrés — 100 grammes. Baryte cristallisée 300 grammes. Eau 500 grammes — 210 degrés — 48 heures.

Azote ammoniacal......	5,15
Carbonate de baryte....	17,75
Oxalate de —	13,95
Acide acétique.........	3,27
Residu fixe.....	94,03

Expérience III. — Spongine lavée à l'acide chlorhydrique et l'eau distillée. Dégraissée à l'alcool et la benzine. Séchée à 130 degrés Matière 100 grammes. Baryte 300. Eau 500 grammes — 210 degrés — 48 heures.

Azote ammoniacal....	4,94
Carbonate de baryte..	16,60
Oxalate de —	14,95
Acide acétique...	3,57
Residu fixe..........	95,50

Expérience IV. — 100 gr. spongine lavée à l'acide chlorhydrique au dixième et dégraissée à l'alcool et la benzine. Baryte 300 gr. Eau 500 gr. 220 degrés. 48 heures.

Azote ammoniacal....	5,70
Carbonate de baryte..	18,02
Oxate de baryte.....	17,35
Acide acétique.......	4,50
Résidu fixe..........	95,02

Analyse élémentaire du résidu fixe.

Nous avons vu plus haut que le liquide contenant la matière organique en dissolution débarrassé de la baryte par l'acide sulfurique a été évaporé dans le vide. Si l'on a eu soin de peser le ballon vide, et en prenant le poids avec le résidu fixe, on aura par différence le poids de ce résidu. Ce dosage doit être aussi rigoureux que possible ; pour cela le précipité de sulfate de baryte doit être lavé à l'eau bouillante parce qu'il retient toujours de la matière organique.

Bien que ce résidu soit un mélange assez complexe de divers principes, j'ai cru utile de le soumettre à l'analyse élémentaire, de traduire cette analyse par une formule, afin de pouvoir écrire une équation : d'un côté la spongine et l'eau fixée, et d'autre part, l'ammoniaque, l'acide carbonique, l'acide oxalique, l'acide acétique et le résidu fixe.

Pour l'analyse élémentaire du résidu fixe celui-ci a été détaché et broyé, afin d'obtenir un mélange homogène, car pendant la concentration, certains principes tels que la leucine et la tyrosine cristallisent en premier et peuvent être inégalement répartis dans la masse des eaux mères desséchées.

Résidu fixe séché de 110 *à* 115

(*a*)	Matière.............	0,5773
	Acide carbonique....	0,9087
	Eau................	0,3875
(*b*)	Matière	0,3538
	Acide carbonique....	0,5472
	Eau................	0,2395
(*c*)	Matière.............	0,2344
	Acide carbonique....	0,3748
	Eau................	0,1446
(*d*)	Matière	0,218
	Acide carbonique(...	0,346
	Eau................	0,142
(*a*)	Matière.............	0,379
	Volume d'azote mesuré.............	42 cc.
	H..................	753mm
	T..................	22°

Ces nombres calculés en centièmes donnent :

	A	B	C	D
Carbone....	42,92	42,18	43,60	43,28
Hydrogène .	7,45	7,52	6,85	7,23
Azote	12,03			
Oxygène...				

De ces premiers résultats nous pouvons déjà tirer certaines conclusions intéressantes.

I. — On voit que la dose d'azote ammoniacal est égale à 4,2 ; c'est-à-dire au quart de l'azote total contenu dans les éponges. Il est remarquable que ce rapport entre l'azote éliminable sous forme d'ammoniaque et l'azote total de la substance est exactement celui trouvé par M. Schützenberger pour l'albumine coagulée du blanc d'œuf.

II. — De même que pour les matières albuminoïdes la dose d'azote ammoniacal comparée à celle du carbonate et de l'oxalate de baryte, séparés pendant la réaction, est telle que pour chaque molécule de l'un de ces sels il y a deux équivalents d'ammoniaque mise en liberté. En effet d'après cette règle 17,5 de carbonate de baryte correspondent à 2,48 d'azote, 15 d'oxalate de baryte correspondent à 1,72 d'azote. $2,48 + 1,72 = 4,2$. On peut donc admettre que l'ammoniaque, l'acide carbonique et l'acide oxalique dérivent du dédoublement par hydratation de groupements analogues à l'urée et à l'oxamide.

$$C^4A^4Az^2O^4 + 4Ho = 2\,Az\,H^3 + 2\,(C^2O^3HO)$$

Ce sont ces groupements qui sous forme d'urées ou d'oxamides composées servent de liens dans la molécule complexe de la spongine.

III. — Si nous comparons l'analyse élémentaire du résidu fixe à celle de la spongine et si nous représentons les résultats par des formules provisoires qui n'expriment pas les véritables poids moléculaires de la spongine et du résidu fixe (ce dernier est un mélange), mais qui offrent l'avantage de résumer les nombres de l'analyse sous une forme pour ainsi dire graphique nous

pourrons fixer assez nettement le sens de la réaction provoquée par la baryte et la mettre en équation.

Il est difficile de donner une équation absolument exacte à moins de ne la compliquer beaucoup.

La suivante représente à peu près les résultats de l'expérience comme nous le montrerons par le tableau suivant :

$$\overbrace{C^{80}H^{64}Az^{12}O^{34}}^{\text{Spongine}} + 24\ HO = 3AzH^{3} + 2\ CO^{2} + C^{2}HO^{4} + 1/2\ C^{4}H^{4}O^{4} + \overbrace{C^{74}H^{76}Az^{9}O^{48}}^{\text{Résidu fixe.}}$$

Elle nous fait voir que le nombre des molécules d'eau fixées dans le dédoublement, est égal au nombre des atomes d'azote de la matière conformément à la règle découverte par M. Schützenberger.

Cette équation donne par le calcul pour 100 de matière.

I. *Composition de la spongine*

$C^{80}H^{64}Az^{12}O^{34}$	Calculé	Trouvé
Carbone	48,7	48,7
Hydrogène	6,5	6,35
Azote	17,0	16,4
2° Poids moléculaire	984	

3° *Composition du résidu fixe*

$C^{74}H^{76}Az^{9}O^{48}$	Calculé	Trouvé	
Carbone	43,1	43,2	42,9
Hydrogène	7,37	7,23	7.45
Azote	12,2	12,03	
Poids moléculaire du mélange	1030		

	Calculé	Trouvé
4° Azote ammoniacal	4,2	4,2

5° Carbonate de baryte.....	20,0	17,5
Acide carbonique correspondant............	4,4	3,9
6° Oxalate de baryte........	12,3	15
Acide oxalique correspondant............	4,54	5,5

Ces différences entre la théorie et l'expérience, en ce qui concerne l'acide carbonique et l'acide oxalique, sont dues à ce que pour faire entrer dans notre équation un nombre entier d'équivalents de ces acides ou tout au moins une fraction simple, nous avons forcé un peu l'acide carbonique et baissé l'acide oxalique.

Remarquons de plus que dans le résidu fixe le nombre d'équivalents d'hydrogène est presque égal à celui des équivalents du carbone comme pour les résidus fixes des matières albuminoïdes, des matières collagènes et des productions épidermiques.

Le rapport entre le nombre des équivalents d'oxygène et d'azote est de $48/9 = 5.3$, tandis que dans les matières albuminoïdes collagènes et épidermiques il est très voisin de 4.

Nous devons donc nous attendre à trouver dans le résidu fixe des composés riches en oxygène pour lesquels le rapport de O à Az serait O^5 : Az au lieu de O^4 : Az.

Analyse immédiate du résidu fixe.

Le résidu fixe a été dissous dans l'eau; la solution a été décolorée par le noir animal lavée à l'acide et concentrée à une douce chaleur jusqu'à formation de pellicule cristalline.

Après refroidissement il s'est déposé une cristallisation qu'on a séparée.

Les eaux-mères concentrées à nouveau ont donné une nouvelle cristallisation qu'on a séparée et ces opérations ont été répétées jusqu'à production d'une eau mère sirupeuse ne cristallisant plus facilement.

Cette eau mère a été évaporée à sec dans le vide et le résidu a été traité par l'alcool à 95 p. cent bouillant. Une partie est entrée en solution, une autre est restée insoluble sous forme d'une masse gommeuse.

Le premier dépôt cristallin est redissous dans l'eau, passé au noir, lavé à l'acide et la solution est concentrée progressivement.

On obtient ainsi cinq cristallisations successives qui offrent toutes les caractères et la composition de la leucine et d'après les analyses que nous donnons ci-dessous.

a)	Matière..........	0,2567
	Acide carbonique	0,5153
	Eau.............	0,2344
b)	Matière..........	0,237
	Acide carbonique.	0,475
	Eau..............	0,209
c)	Matière..........	0,2312
	Acide carbonique.	0,4642
	Eau..............	0,2102
d)	Matière..........	0,213
	Acide carbonique.	0,4282
	Eau..............	0,185
e)	Matière..........	0,205
	Acide carbonique.	0,4092
	Eau..............	0,183

Ces nombres, calculés en centièmes, donnent :

	A	B	C	D	E
Carbone	54,74	54,73	54,75	54,82	54,43
Hydrogène ..	10,14	9,79	10,10	9,64	9,91

Les leucines ainsi obtenues contiennent toutes une petite quantité de tyrosine qui se révèle par l'examen microscopique et par le réactif de Millon.

Les autres dépôts réunis ont après purification par cristallisation fourni un composé amidé dont la composition et les propriétés conduisent à le faire envisager comme de la butalanine, $C^{10}H^{11}AzO^{4}$ (acide amidovalérique) souillée par un peu de leucine.

a)	Matière..........	0,2472
	Acide carbonique.	0,4726
	Eau..............	0,2822
b)	Matière..........	0,2252
	Acide carbonique.	0,420
	Eau..............	0,1754
c)	Matière..........	0,222
	Acide carbonique.	0,4218
	Eau..............	0,1788

En centièmes on a :

	A	B	C
Carbone...	52,14	50,9	51,85
Hydrogène.	9,35	8,65	8,94

La masse gommeuse insoluble dans l'alcool à 95° étant redissoute dans l'eau et la solution étant concentrée fortement à une douce chaleur se prend par refroidissement lorsqu'elle est amenée à consistance sirupeuse, en une

masse cristalline formée de petites boules qui au microscope présentent l'apparence de demi-sphères hérissées de pointes. Ce corps m'a donné à l'analyse des nombres conduisant à la formule $C^{10}H^{12}Az^2O^8$. Sa saveur est sucrée, il est insoluble dans l'alcool fort et très soluble dans l'eau. Ses propriétés et sa composition l'identifient avec la glycalanine retirée par M. Schützenberger des produits du dédoublement de la gélatine. Il ne peut être envisagé comme un simple mélange de 1 équivalent de glycocolle $C^4H^5AzO^4$ et d'alanine $C^6H^4AzO^4$, car on ne parvient pas à le dédoubler en ces deux corps par des cristallisations répétées. Quant à sa constitution elle reste encore à déterminer. Il est probable que la glycalanine contient des fonctions alcooliques.

a)	Matière..........	0,3704
	Acide carbonique.	0,5086
	Eau..............	0,2525
b)	Matière..........	0,250
	Acide carbonique.	0,3372
	Eau..............	0,166
c)	Matière..........	0,3078
	Acide carbonique.	0,4176
	Eau..............	0,1913

En centièmes on a :

	A	B	C
Carbone...	37,44	36,78	37,00
Hydrogène.	7,57	7,37	6,90

Le produit soluble dans l'alcool fort est incristallisable, très hygroscopique et déliquescent. Il se sèche sous forme de masses gommeuses. Il a donné à l'analyse, abstrac-

tion faite des cendres et de l'iode qui l'accompagnent en proportion assez sensible, les nombres suivants :

C	=	46,59
H	=	7,90
Az	=	12,10
O	=	33,40

Nombres qui conduisent à la formule.

$C^{18}H^{18}Az^{2}O^{10}$ qui exige

	Calculé	Trouvé
Carbone....	46,15	46,59
Hydrogène..	7,69	7,90
Azote.......	11,96	12,10
Oxygène....	34,18	33,40

C'est à la présence de ce corps sirupeux dont les analogues ont été signalés parmi les produits du dédoublement de l'albumine et décrits par M. Schützenberger sous les noms d'acides hydroprotétiques qu'il faut attribuer l'excès d'oxygène signalé dans le résidu fixe.

En résumé.

Le résidu fixe renferme :

Leucine................	$C^{12}H^{13}AzO^{4}$
Butalanine..............	$C^{10}H^{11}AzO^{4}$
Tyrosine (traces)........	$C^{18}H^{11}AzO^{6}$
Glycalanine.............	$C^{10}H^{10}Az^{2}O^{6}$
Acide hydroprotéique ou hydrate de leucéine..	$C^{18}H^{18}Az^{2}O^{10}$

Il est intéressant de comparer les résultats ci-dessus à ceux fournis par les matières protéiques comme le montre le tableau suivant.

Quand au résidu fixe, celui de la spongine contient les

mêmes composés amidés que ceux fournis par les matières protéiques telles que l'albumine, la gélatine, la laine, etc.

Les résultats que nous avons obtenus serviront à classer la spongine d'une façon rationnelle et, par rapport à sa constitution, lorsque des recherches analogues poursuivies sur toutes les matières protéiques permettront une classification moins artificielle que celle dont on a fait usage jusqu'à présent.

Ainsi, pour la laine chauffée pendant vingt-quatre heures à 240 degrés avec 6 parties de baryte cristallisée, on a trouvé :

Azote ammoniacal.....	5,3
Carbonate de baryte..	20,3
Oxalate de baryte.....	20,4
Azote calculé d'après les relations précéd.	5,3

Les cheveux humains, dégraissés à la benzine et chauffés à 180 degrés pendant 100 heures, avec trois parties de baryte cristallisée, ont donné :

Azote ammoniacal....	5,1
Carbonate de baryte..	19,8
Oxalate de baryte.....	19,4
Azote calculé........	5,1

L'osséine a donné dans les mêmes conditions :

Azote ammoniacal....	3,35
Carbonate de baryte..	14,02
Oxalate de baryte.....	9,8
Azote calculé.........	3,15

L'ichtyocolle a donné :

Azote ammoniacal....	3,48
Carbonate de baryte..	13,24

Oxalate de baryte.....	11,3
Azote calculé.........	3,22

La gélatine a donné :

Azote ammoniacal....	2,8
Carbonate de baryte..	12,2
Oxalate de baryte....	8,9
Azote calculé.........	2,79

La fibroïne a donné :

Azote ammoniacal.....	2,0
Carbonate de baryte..	9,0
Oxalate de baryte....	8,1
Azote calculé.........	2,2

La chondrine a donné :

Azote ammoniacal....	2,88
Carbonate de baryte..	11,0
Oxalate de baryte.....	11,4
Azote calculé.........	2,87

L'albumine dégraissée et chauffée à 200 degrés douze heures avec 6 parties de baryte a donné :

Azote ammoniacal....	4,1
Carbonate de baryte..	10,8
Oxalate de baryte.....	17,4

100 grammes spongine dégraissée à la benzine et lavée à l'acide chlorhydrique et l'eau distillée. Séchée à 130 degrés, 300 gram. de baryte cristallisée, 200 degrés. Pendant quarante-huit heures,

Azote ammoniacal....	5,06
Oxalate de baryte....	13,66
Carbonate de baryte..	17,57

Nous donnons aussi ci-dessous quelques analyses des matières protéiques en donnant l'analyse du produit primitif en même temps que l'analyse du résidu fixe.

ICHTYOCOLLE

Analyse du produit	*Résidu fixe*
C = 50,1	C = 43,83
H = 6,6	H = 7,37
Az = 18,3	Az = 14,44

OSSEINE

C = 49,9	C = 46,26
H = 7,5	H = 7,31
Az = 17,2	Az = 14,1

CHONDRINE

C = 50,5	C = 46,9
H = 7,0	H = 7,04
Az = 14.9	Az = 11,7

GÉLATINE

C = 50,00	C = 45,16
H = 6,50	H = 7,36
Az = 17,50	Az = 14,30

ALBUMINE COAGULÉE

C = 52,80	C = 48,2
H = 7,16	H = 8
Az = 16,4	Az = 12,4

SPONGINE

C = 48,7	C = 43,2
H = 6,35	H = 7,23
Az = 16,4	Az = 12,03

Pour en finir, nous pouvons dire ce que M. Schutzen-

berger disait dernièrement à sa conférence sur la constitution des matières protéiques.

« Que, par l'étude attentive et développée du dédoublement subi par les matières protéiques sous l'influence de l'hydrate de baryte à 100 et à 200° on peut arriver à une notion exacte de leur structure. Les résultats donnés par cette méthode d'investigation, appliquée successivement à toutes les matières protéiques et albuminoïdes, fournira le meilleur terrain pour une classification rationnelle et scientifique des nombreux composés qui forment la base de l'organisme vivant. »

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

Aristote. — Hist. des animaux, traduction française de M. Barthélemy Saint-Hilaire.

Livre I, chap. I, p. 15
— V, — XIV, p. 3-8
— VIII, — I, p. 6.

Comptes rendus de l'Académie des sciences.

Lettre de M. P. Gervais sur les éponges, t. I, 1835, p. 260.

Sur la nature animale des éponges de mer et d'eau douce, par M. Dujardin, t. VI, 1838, p. 676.

Rapport sur une note de M. Dujardin concernant l'animalité des spongilles, t. VII, 1838, p. 556 et 617.

Sur les mouvements des spongilles très jeunes et non encore fixées, par M. Laurent, t. XI, 1839, p. 302.

Recherches sur le mode de reproduction des spongilles, t. XI, 1840, p. 478, 606, 693, 1048 et 1050.

Sur une éponge qui se creuse des canaux dans l'épaisseur des valves de l'huître pied à cheval, note de M. Dujardin, t. XI, année 1840, p. 638 et 1021.

Sur deux préparations d'éponges destinées à remplacer l'une les cataplasmes, l'autre la charpie, t. XXV, an. 1847, p. 343.

Note de M. Valenciennes sur des spongiaires recueillies sur les côtes de l'Attique, par M. Gaudry, t. LI, an. 1860, p. 460 et 579.

Sur une nouvelle espèce d'éponge, par M. M. Schultz, t. L, an. 1860, p. 792.

Observations sur l'existence des divers mollusques et zoophytes à de très grandes profondeurs dans la mer Méditerranée, par M. A. M. Edwards, t. LIII, an. 1861, p. 88.

Sur une éponge de la mer du Nord, t. LXVI, an. 1868, p. 1265.

Note de M. de Quatrefages concernant une publication récente de M. Schmidt sur les spongiaires d'Algérie, t. LXVII, an. 1868, p. 141.
Sur le tissu sarcodique de l'éponge, t. LXIII, an. 1866.
Société chim. Paris. Rep. Ch. P., t. I, an. 1859, p. 195.
Sur la fibroïne et sur la substance de l'éponge marine, par M. J. Schlossberger.
Annalen der chemie und pharm., t. CVIII, p. 62, octobre 1858.
Société ch. Paris R. Ch. P., t. I, 1859. Recherches sur la fibroïne, la spongine et la chitine, par G. Staedeler.
Annalen der chemie und Pharm., t. CXI, p. 12, juillet 1859.
Société ch. Paris, R. ch. A., t. I, p. 145, 1858.
Société ch. de Paris, R. ch. A., t. V, an. 1863, p. 388.
Décoloration des éponges, par M. Artus.
Journal de pharmacie, t. VI, p. 485, an. 1820.
Journal de pharmacie, t. X, p. 499, an. 1824.
Sur le blanchiement artificiel de l'éponge, par Vogel.
Journal de pharmacie, t. XV, an. 1829, p. 534. Sur l'existence du brome dans les éponges, par Hermstadt.
Journal pharm. et ch., t. IV, an. 1843, p. 476. Emploi de l'éponge préparée pour arrêter l'épistaxis, par Galoy de Toulon.
J. Ph. et ch., t. V, an. 1844, p. 413.
J. Ph. et ch., t. XXXV, an. 1859, p. 74.
J. Ph. et chimie, t. XLIV, an. 1863, p. 212.
J. Ph. et chim., t. XV, p. 306, an. 1872.
J. Ph. et chim., t. XV, p. 384, 1872. Solution pour désinfecter les éponges employées au lavage des plaies, par Leriche.
Wurtz. — Dict. chim., t. I, 2e partie, p. 1251.
Des éponges : classification, préparation, commerce, par A. J. M.. Rennes, 1868.
Suites à Buffon, par M. Milne Edwards.
Ann. der chem. u. Pharm., t. XLV, p. 192.
Ann. der chem. u. Pharm., t. XLVIII, p. 43.
Ann. der Pharm., t. XII, 1834, 358. Meerschwamm.
Gazett. eclett., 1815, S. 94 und daraus, im Pharm. Centralblatt, 1835, S. 289.
Buchn Repert, Bd. II, S 309;
Arch. d. Pharm., Bd. IX, S. 134.

C. D. Nardo System. der Schwämme Isis, 1833 et 1834.

GRANT. — Observations and experiments on the structure and function of Sponges. Edinb. phil. Journ., 1825-27.

BOWERBANK. — On the anatomy and physiology of the spongiadre, philos. Transach., 1858 et 1862. — Id A monography of the British spongiadae, Roy. Society, London, vol. I et II, 1864, 1866.

P. LAURENT. — Recherches sur la spongille fluviatile, compt. rendus, vol. VII, 1838, p. 617; vol, II, 1840, p. 478, 693, 1051, 1048.

DUJARDIN. —Observations sur les éponges. Ann. sc. nat. zool., 2e sér., t. X, 1838.

LIEBERKUHN. — Beiträge zur Entwicklungsgeschichte der spongillen Müller. Arch., 1856. — Idem. Zur Anatomie der spongien, Ibid., 1857, 1859. — Id. Die Bewegungs erscheinungen bei der Schwämmen, Ibid., 1863. — Id. Beiträge zur Anatomie der Kalkspongien, Ibid., 1865. — Id. Ueber das contraktile gewene derselben, Ibid!, 1867.

CARTER. — On the ultimate structure of spongilla Ann. and Mag. of nat. hist., 1857. — Id Nombreux mémoires. ibid, 1847-1880.

MAX SCHULZE. — Die Hyolonemen. Ein Beitrag zur Naturgeschichte der spongien. Bonn, 1863.

O. SCHMIDT. Die Spongien des Adriatischem Meeres Leipsig, 1862. — Id. Supplément der Spongien des Adviatischen Meeres I, II, III, Leipsig, 1864, 1866, 1868. — Id. Grundzüge einer Spongienfanna des Adriatischen Meeres, Leipsig, 1870. — Id. Die Spongien der Meerbusens von Mexico, I, 1879; II 1880, Icna.

METSCHNIKOFF. — Zur Entwickelungsgeschichte der Kalkschwämme zeitschr. für Wiss. zool., t. XXIV, 1874.

CARTER — Development of the marine sponges Ann. and Mag of nat. hist., t. XIV, 1874.

O. SCHMIDT. — Zur Orientirung über die entwicklung der spongien Zeitschr. für wiss zool. supplement an t. XXV, 1875.

BARROIS. — Mémoire sur l'embryologie de quelques éponges de la Manche. Ann. des sciences nat., 6e série, zool., t. III, 1876.

Ann. der pharm. und chem. Liebig Band LXII, 1847, p. 87.

Id. Band XX, 1836, p. 204.

Dictionnaire de chimie par Louis Cadet, t. II, 1803, p. 411.

Système de chimie, M. Th. Thomson, t. IX, p. 134, 1809.
Annuaire de chimie, E. Millon et J. Reiset, 1845.
Traité de chimie, par Thenard, t. III, 1821.
Bull. de pharmacie, t. VI, p. 258.
MEYER'S. — Dictionn. encyclopédique, t. XIV, p. 432.
HACKEL. — Monographie sur les éponges calcaires, Berlin, 1882.
HANDBUCH der organischen chemie Leop. Gmelin, t. VII, p 2309.
POSSELT. — Ann. pharmacie 45, 192. — Id. Croockewit 48, 43. — Id. Schlossberger 108,64, chem. centr. 1859, 77.
STÆDELER.— Ann. pharm. 111, 16, chem. centr. 1859, 705. Liebt. Kopp, 1859, 598.
Manuel d'actinologie, p. XCI j., fig. 6.
Ann. des sciences nat., t. XV, 1828.
Mém. d'hist. natur., t. IV, 1828.
LAMARCK. — Histoire des animaux sans vertèbres, t. II, p. 343, 1816.
PAUL GERVAIS. — Eléments de zoologie.
CLAUS. — Traité de zoologie, 1878.
LAMOUROUX. — Histoire générale des polypiers coralligènes.

Vu : Bon à imprimer,
Le Président de la thèse,
RICHE.

Vu : le Directeur de l'Ecole,
G. PLANCHON.

Vu et permis d'imprimer :
Le vice-recteur de l'Académie de Paris,
GRÉARD.




IMPRIMERIE DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE